

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-509191

(P2004-509191A)

(43) 公表日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 77/00

C09D 183/02

C09D 183/04

H01B 3/46

H01L 21/312

F I

C08G 77/00

C09D 183/02

C09D 183/04

H01B 3/46

H01L 21/312

テーマコード (参考)

4J038

4J246

5F058

5G305

E

C

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2002-526956 (P2002-526956)
 (86) (22) 出願日 平成13年9月18日 (2001.9.18)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年3月17日 (2003.3.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2001/001563
 (87) 国際公開番号 W02002/022710
 (87) 国際公開日 平成14年3月21日 (2002.3.21)
 (31) 優先権主張番号 2000/54591
 (32) 優先日 平成12年9月18日 (2000.9.18)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CN, JP, US

(71) 出願人 502202007
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国、ソウル、ヨンドウンポ・ク、ヨ
 イド・ドン、20
 (74) 代理人 100092266
 弁理士 鈴木 崇生
 (74) 代理人 100104422
 弁理士 梶崎 弘一
 (74) 代理人 100105717
 弁理士 尾崎 雄三
 (74) 代理人 100104101
 弁理士 谷口 俊彦

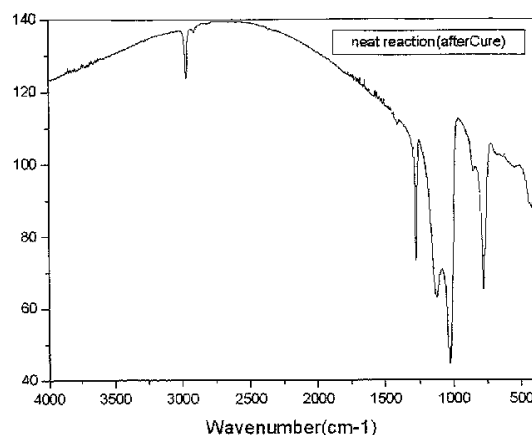
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機シリケート重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐クラック性及び機械的強度が優れた絶縁薄膜を形成することができる有機シリケート重合体の製造方法を提供すること。前記方法で製造される熱的安定性、耐クラック性及び機械的強度が向上した有機シリケート重合体を用いた低誘電絶縁膜形成用コーティング組成物及び低誘電絶縁膜の製造方法、並びにこの方法で製造される金属配線層間低誘電絶縁膜を含む電気素子を提供すること。

【解決手段】有機溶媒の不存在下で、触媒存在下に有機シラン化合物を水と混合して反応させ、該有機シラン化合物を加水分解及び縮合させる重合工程 a) を含む有機シリケート重合体の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機溶媒の不存在下で、触媒存在下に有機シラン化合物を水と混合して反応させ、該有機シラン化合物を加水分解及び縮合させる重合工程 a) を含む有機シリケート重合体の製造方法。

【請求項 2】

前記重合工程 a) で得られた重合体に有機溶媒を加えて加熱し、重合物を熟成させる熟成工程 b) をさらに含む請求項 1 記載の有機シリケート重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記熟成工程 b) における加熱温度が 15 乃至 100 である請求項 2 記載の有機シリケート重合体の製造方法。 10

【請求項 4】

前記重合工程 a) の反応を 0 乃至 100 の温度で行う請求項 1 記載の有機シリケート重合体の製造方法。

【請求項 5】

前記有機シラン化合物がシリコン、酸素及び水素を含む有機シランモノマー、該有機シランモノマーから製造される有機シランオリゴマー、及びこれらの混合物からなる群より選択される 1 種以上である請求項 1 記載の有機シリケート重合体の製造方法。

【請求項 6】

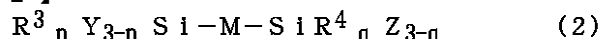
前記有機シラン化合物が下記の化学式 (1) で表示される化合物、下記の化学式 (2) で表示される化合物、これらの有機シランオリゴマー、及びこれらの混合物からなる群より選択される 1 種以上である請求項 1 記載の有機シリケート重合体の製造方法。 20

【化 1】



(上記式中、 R^1 、 R^2 は同一又は異なり、非加水分解性基であり、水素、アルキル基、フッ素含有アルキル基、アルケニル、又はアリールであり、X は加水分解性基であり、ハロゲン、アルコキシ、又はアシルオキシであり、m 及び n は 0 乃至 3 の整数であり、かつ $0 \leq m + n \leq 3$ である。)

【化 2】



(上記式中、 R^3 、 R^4 は同一又は異なり、非加水分解性基であり、水素、アルキル基、フッ素含有アルキル基、アルケニル、又はアリールであり、Y、Z は同一又は異なり、加水分解性基であり、ハロゲン、アルコキシ、又はアシルオキシであり、M はアルキレン又はフェニレンの有機架橋ユニットであり、p 及び q は 0 乃至 2 の整数である。) 30

【請求項 7】

前記重合工程 a) における触媒の量が、有機シラン化合物 1 mol に対して 0.001 乃至 1 mol である請求項 1 記載の有機シリケート重合体の製造方法。

【請求項 8】

前記重合工程 a) における触媒が酸触媒である請求項 1 に記載の有機シリケート重合体の製造方法。 40

【請求項 9】

前記重合工程 a) で得られる有機シリケート重合体がネットワーク構造を有する請求項 1 記載の有機シリケート重合体の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 又は 2 記載の方法で製造される有機シリケート重合体及び有機溶媒を含む低誘電絶縁膜形成用コーティング組成物。

【請求項 11】

基質への接着増強剤、長期保存のための安定化剤、及び界面活性剤からなる群より選択される 1 種以上の添加剤をさらに含む請求項 10 記載の低誘電絶縁膜形成用コーティング組成物。

【請求項 1 2】

前記有機シリケート重合体の分子量が 5 0 0 乃至 1 , 0 0 0 , 0 0 0 である請求項 1 0 記載の低誘電絶縁膜形成用コーティング組成物。

【請求項 1 3】

前記有機シリケート重合体がネットワーク構造を有する請求項 1 0 記載の低誘電絶縁膜形成用コーティング組成物。

【請求項 1 4】

前記有機溶媒が脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒、アルコール溶媒、エーテル溶媒、エステル溶媒、及びアミド溶媒からなる群より選択される 1 種以上である請求項 1 0 記載の低誘電絶縁膜形成用コーティング組成物。

10

【請求項 1 5】

請求項 1 又は 2 記載の方法で製造される有機シリケート重合体を有機溶媒に溶解して得られた溶液を基質上にコーティングして薄膜を形成する工程 c)、及び前記薄膜を乾燥し、3 0 0 乃至 5 0 0 で薄膜を硬化する工程 d) を含む低誘電絶縁膜の製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 5 記載の方法で製造される低誘電絶縁膜を含有する電気素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は高密度、高性能の半導体素子のような次世代電気素子に必須の低誘電物質に関する。さらに詳しくは熱的に安定で機械的特性が優れており、耐クラック性に優れた有機シリケート重合体の製造方法、この有機シリケート重合体を用いる低誘電絶縁膜形成用コーティング組成物と低誘電絶縁膜の製造方法、及びこの製造方法で製造される低誘電絶縁膜を含む電気素子に関する。

20

【0 0 0 2】

【従来の技術】

半導体産業は素子の複雑性が増加する傾向にあり、幾何学的規模の縮小及びメモリ、ロジックチップのような集積回路素子内に大きい規模密度を有する高度の成分集積が要求されている。これにより配線レベル数が増加し配線ピッチが減少して配線密度が増加している。現在先端技術のロジックプロセッサは 7 ~ 8 レベルの高密度相互接続 (i n t e r c o n n e c t) を有し、相互接続線線幅は 2 0 0 5 年頃に 0 . 1 μ m 程度に減少するものと予想される。

30

【0 0 0 3】

素子規模が 0 . 2 5 μ m 未満に縮小されることにより、抵抗 - 容量 (R C) カップリングによる伝搬遅延、干渉現象 (c r o s s t a l k n o i s e) 及び電力消失が大きくなっている。線規模が小さくなることによって金属配線の抵抗が増加し、金属間の間隔が狭くなることによって金属配線間のキャパシタンス (c a p a c i t a n c e : 電気容量) が増加する。したがって、主要大きさが減少することにより素子のスイッチング速度が増加するにもかかわらず、相互接続の遅延が全遅延の主要部分になり、全チップ性能を制限する。したがって、高速のチップを製造するためには、低い抵抗を有する導体 (c o n d u c t o r) 及び低い誘電定数を有する誘電物質を使用しなければならない。更に、低誘電物質の使用により電力消失及び干渉現象が顕著に減少する。

40

【0 0 0 4】

最近、いくつかの半導体素子製造業者が通常のアルミニウム配線の代わりに高電気伝導性を有する銅配線を使用して 2 0 % 以上の性能向上を示した試作品を市場に発表したことがある。最近、低誘電定数性能を示す新たな物質を相互接続に使用しはじめた。集積回路内相互接続層間誘電膜にこれら物質を使用すれば、駆動速度への影響はアルミニウムから銅技術に移転することによる結果と同一である。例えば、誘電物質の誘電定数が 4 . 0 から約 2 . 5 に変化すれば、I C 駆動速度は約 2 0 % 向上する。

【0 0 0 5】

50

半導体集積回路素子内で使用される層間絶縁物質は主に SiO_2 で、これは一般的に化学蒸着法(CVD)を利用して形成されて誘電物質が形成される条件に関連する多様な加工作業に耐える。シリコン熱酸化膜の誘電定数は最も低いのが4.0台である。フッ素原子をCVDによって蒸着された無機膜内に導入して誘電定数を減少させようとする試みが行われたことがあった。しかし、多量のフッ素原子の導入は化学的及び熱的安定性を減少させて、実際に得られた誘電定数は3.5台である。フッ化酸化物は即時の短期の解決策を提供するだけであり、3以下の誘電定数を有する新たな形態の絶縁物質が要求される。

【0006】

その一つとして有機重合体を用いることができ、これらのうちの一部は3.0未満の誘電定数を有する。フッ素をこのような有機重合体に混入させるのはさらに誘電定数を減少させることが知られている。しかし、大部分の有機重合体はオンチップ(on-chip)半導体絶縁に要求される物理化学的特性、特に(400~450 範囲のback-end line-fabrication温度に耐えるのに十分な)熱的安定性及び機械的特性を有していない。450 以上の温度で安定な有機重合体は稀である。これらはまた、低いガラス転移温度を有し、したがって弾性が高温で急激に減少し、非常に高い線膨脹係数を有する。半導体IC集積及びパッケージング工程内で温度が450 まで上昇するので、低い熱的安定性、弾性及び高い線膨脹係数によって素子の信頼性が低下することがある。

10

【0007】

最近、有機重合体の熱的安定性問題を解決するために、ゾル-ゲル工程を利用する有機シリケート重合体が開発された。特に、約2.7乃至3.3の誘電定数を有する有機SOG(Spin On Glass)の有機成分(メチルのようなアルキル基)のサイドチェーンがシロキサン結合のバックボンドチェーンに結合されている層間絶縁物質の利用が提案されてきた。

20

【0008】

電子部品または半導体部品用保護膜、層間絶縁膜などに利用するためのポリアルキルシルセスキオキサン(polyalkylsilsequioxane)のような有機シリケート重合体を製造するための様々な方法がいままで知られてきた。有機シリケート重合体の合成のための一般的な方法はシラン前駆体を単一有機溶媒または有機溶媒混合物内で加水分解及び縮合させることである。有機シリケート重合体の構造はランダム(random)構造、梯子(ladder)構造、ケージ(cage)構造及び部分ケージ構造があると報告されてきた。特に、シリコン原子当り1.5酸素原子を含有するポリシルセスキオキサンは高い水準のケージまたは梯子構造を有し、機械的特性が不良である。例えば、ポリメチルシルセスキオキサンは典型的に機械的特性が不良である。この膜が非常に薄くなければ(1 μm 未満の場合)、加工中にクラックが形成される。

30

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は前記従来の技術の問題点を考慮して、耐クラック性と機械的強度が優れた絶縁薄膜を形成することができる有機シリケート重合体の製造方法を提供することを目的とする。

40

【0010】

本発明の他の目的は、前記方法で製造される熱的安定性、耐クラック性及び機械的強度が向上した有機シリケート重合体を用いた低誘電絶縁膜形成用コーティング組成物及び低誘電絶縁膜の製造方法、並びにこの方法で製造される金属配線層間低誘電絶縁膜を含む電気素子を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明は、有機溶媒の不存在下で、触媒存在下に有機シラン化合物を水と混合して反応させ、該有機シラン化合物を加水分解及び縮合させる重合工程a)を含む有機シリケート重合体の製造方法を提供する。

50

【 0 0 1 2 】

本発明の有機シリケート重合体は従来は予想できなかった高い水準のネットワーク構造を有する。

【 0 0 1 3 】

前記製造方法は、前記重合工程 a) で得られた重合物に有機溶媒を加えて加熱し、重合物を熟成させる熟成工程 b) をさらに含むことができる。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、前記記載の方法で製造される有機シリケート重合体及び有機溶媒を含む低誘電絶縁膜形成用コーティング組成物を提供する。

【 0 0 1 5 】

前記コーティング組成物は、基質への接着増強剤、長期保存のための安定化剤、及び界面活性剤からなる群より選択される 1 種以上の添加剤をさらに含むことができる。

【 0 0 1 6 】

また、本発明は、前記記載の方法で製造される有機シリケート重合体を有機溶媒に溶解して得られた溶液を基質上にコーティングして薄膜を形成する工程 c)、及び前記薄膜を乾燥し、300乃至500 で薄膜を硬化する工程 d) を含む低誘電絶縁膜の製造方法を提供する。

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、前記方法で製造される低誘電絶縁膜を含有する電気素子を提供する。

【 0 0 1 8 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 1 9 】

本発明の有機シリケート重合体の製造方法は有機溶媒の不存在下に有機シラン化合物と水を混合することによって直接加水分解及び縮合反応させる工程を含む。

【 0 0 2 0 】

本発明は有機シリケート重合体の製造方法と、例えば、均一な誘電フィルムを形成することができる樹脂組成物として有用な低誘電樹脂組成物を提供する。本発明によって形成された硬化フィルムの機械的強度は高い水準のケージ (c a g e) 及び / 又は梯子 (l a d d e r) 構造を有する既知の有機シリケート重合体から形成される硬化フィルムと比較して強化されたものである。

【 0 0 2 1 】

本発明の有機シリケート重合体の製造方法は直接的な加水分解と縮合反応 (ストレートでの反応 (n e a t r e a c t i o n)) 工程、均質化有機溶媒 (h o m o g e n i z i n g o r g a n i c s o l v e n t s) の不存在下に有機シラン化合物を水と混合して反応させて有機シラン化合物を加水分解及び縮合させることによって、特定分子量の有機シリケート重合体に熟成させる工程を含む。均質化溶媒はストレートでの反応によって製造される有機シリケート重合体に添加されて反応を終了させたり、または所望の分子量に重合体を熟成させることができる。

【 0 0 2 2 】

また、本発明の有機シリケート高分子の製造方法は有機溶媒の不存在下に直接、加水分解及び縮合反応させる工程を含む任意の方法を含むことができ、その例として下記 (i) ~ (i v) の方法で有機シリケート高分子組成物を製造することができる。

【 0 0 2 3 】

本発明の製造方法は付加的に、

(i) 有機シラン化合物に所定量の有機シリケート重合体と触媒を連続的または断続的に添加して混合物を加水分解及び縮合反応させ、一定時間反応した後に有機溶媒を添加し、反応温度を下げて反応を中断し有機シリケート高分子を得る方法 ;

(i i) 有機シラン化合物に所定量の水と触媒を連続的または断続的に添加して一定時間加水分解及び縮合反応させて有機溶媒を添加し、混合物を追加的に反応させ、温度を下げ

10

20

30

40

50

て反応を中断し有機シリケート高分子を得る方法；

(i i i) 有機シラン化合物に所定量の水と触媒を連続的または断続的に添加して一定時間加水分解及び縮合反応させ、その結果生成される混合物に水、シラン化合物、及び触媒から選択される少なくとも一つを一定量さらに添加して一定時間反応させた後、温度を下げて有機シリケート高分子を得る方法；及び

(i v) 有機溶媒存在下で有機シラン化合物を所定量の水と触媒と混合して反応させ、混合物を加水分解及び縮合させて有機シリケート重合体を得て、この有機シリケート重合体と前記方法 (i)、(i i) 又は (i i i) の方法で得た有機シリケート重合体と一定量混合する方法を含むことができる。

【 0 0 2 4 】

前記有機シリケート重合体の製造に用いられる有機シラン化合物は、これらに制限されるものではないが、シリコン、炭素、酸素、水素を含む有機シランモノマー及びこれらから製造できる有機シランオリゴマーを含む。また、有機シリケート重合体を製造する時の前記シランモノマーまたはオリゴマーは単独または二つ以上の成分を一定の比率で混合して使用することもできる。好ましくは、下記の化学式 (1) で表示される化合物及び下記の化学式 (2) で表示される化合物からなる群より選択される化合物を単独または一定の比率で混合して有機シリケート重合体を製造することができる。

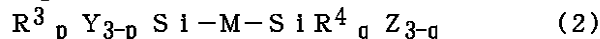
【 0 0 2 5 】

【 化 3 】



(上記式中、 R^1 、 R^2 は同一又は異なり、非加水分解性基であり、水素、アルキル基、フッ素含有アルキル基、アルケニル、又はアリールであり、 X は加水分解性基であり、ハロゲン、アルコキシ、又はアシルオキシであり、 m 及び n は 0 乃至 3 の整数であり、かつ $0 \leq m+n \leq 3$ である。)

【 化 4 】



(上記式中、 R^3 、 R^4 は同一又は異なり、非加水分解性基であり、水素、アルキル基、フッ素含有アルキル基、アルケニル、又はアリールであり、 Y 、 Z は同一又は異なり、加水分解性基であり、ハロゲン、アルコキシ、又はアシルオキシであり、 M はアルキレン又はフェニレンの有機架橋ユニットであり、 p 及び q は 0 乃至 2 の整数である。)

前記化学式 (1) において、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、及びブチルなどのアルキル、トリフルオロメチル及びトリフルオロプロピルなどのフッ素含有アルキル基、ビニル及びアリルなどのアルケニル、又はフェニルのようなアリールである。これらアルキル基は線状または分岐状である。 X は独立に、加水分解性基であり、塩素のようなハロゲン、メトキシ、エトキシ、及びプロポキシのようなアルコキシ、アセトキシのようなアシルオキシなどである。官能基である R^1 、 R^2 及び X は特に限定されないが、好ましくは R^1 、 R^2 は独立に、水素、アルキル、またはフェニルであり、 X はアルコキシ基である。化学式 (1) の例としては、テトラアルコキシシラン、モノアルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、トリアルキルモノアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、モノアルキルジアルコキシシラン、及びこれらの混合物を含む。

【 0 0 2 6 】

前記化学式 (2) において、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、及びブチルなどのアルキル、トリフルオロメチル及びトリフルオロプロピルなどのフッ素含有アルキル基、ビニル及びアリルなどのアルケニル、又はフェニルのようなアリールである。 Y 、 Z は独立に、加水分解性基であり、塩素のようなハロゲン、メトキシ、エトキシ、及びプロポキシのようなアルコキシ、アセトキシのようなアシルオキシなどである。官能基である R^3 、 R^4 、 Y 、及び Z は特に限定されないが、好ましくは R^3 、 R^4 は独立に、水素、アルキル、またはフェニルであり、 Y 及び Z はアルコキシ基である。有機架橋単位である M はアルキレンまたはフェニレンであり、好ましくはメチレン

10

20

30

40

50

、エチレン、プロピレン、またはフェニレン、またはこれらの混合物である。

【0027】

加水分解と縮合またはフィルムコーティングに用いられる溶媒は、化学式(1)と(2)を溶解して均一な液状混合物を形成することができる任意の試薬またはそれらの混合物を含む。本発明で用いられる有機溶媒はn-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、及びシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、アルキルベンゼン、及びナフタレンなどの芳香族炭化水素溶媒、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどのアルコール溶媒、テトラヒドロフラン、2-メチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル溶媒、エチルホルメート、メチルアセテート、エチル乳酸、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテートなどのエステル溶媒、N-メチルピロリドン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミドなどのアミド溶媒を含む。

10

【0028】

加水分解と縮合で用いられる溶媒は反応後に完全に除去され、オイルまたは粉末の有機シリケート重合体を得るが、この溶媒はフィルム形成溶媒内に溶解して使用したり、直接的にフィルム形成に用いることができる。

20

【0029】

触媒としては、酸または塩基をシラン化合物の加水分解と縮合に用いることができる。しかし、直接的な加水分解及び縮合反応(ストレートでの反応)の場合、酸を使用して反応速度を調節することが好ましく、一方、溶媒の存在下に加水分解及び縮合する場合、酸触媒と塩基触媒の全てを用いることができる。本発明で用いられる触媒の例は塩酸、フッ酸、硝酸、硫酸、及びリン酸などの無機酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸、酪酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、及び酒石酸などの有機酸、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び水酸化カルシウムなどのような無機塩基、ピリジン、ピペラジン、ピペリジン、コリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、及びジメチルモノエタノールアミンなどの有機塩基を含む。金属キレート化合物及び塩触媒のようなその他の触媒もまた、本発明で用いることができる。一般的に用いられる触媒の量は化学式(1)と(2)の全シラン化合物の1モルに対して0.001乃至1モルであり、好ましくは0.5モル以下である。

30

【0030】

所望の分子量のものが得られれば反応温度は特に限定されない。前記温度は用いる有機溶媒の沸点より高くないことが好ましく、加水分解生成物の分子量を調節するために0乃至100が好ましい。加水分解及び縮合反応時間は特に限定されず、前記反応は生成物が所定の分子量に至れば完結できる。通常、最終生成物の分子量を重量平均分子量500乃至1,000,000の範囲内に設定するのが好ましい。化学式(1)または化学式(1)と(2)の混合物の加水分解縮合物の分子量が500未満であれば均一なコーティングフィルムを得るのが難しく、加水分解縮合物の分子量が1,000,000を越えれば縮合重合体は不溶性になることがある。

40

【0031】

また、加水分解及び縮合された有機シリケート重合体に有機溶媒を添加し、加熱する熟成工程は15乃至100の温度で行うことが好ましい。

50

【 0 0 3 2 】

本発明の絶縁膜形成用コーティング組成物は、前記製造方法で製造される有機シリケート重合体を有機溶媒に溶解して製造される。必要であれば、基質との接着性を増進させる接着増強剤、長期保存のための安定化剤、フィルムコーティングを均一にするための界面活性剤のような様々な添加剤を本発明の効果に影響を与えない範囲内でコーティングフィルムを形成する前に組成物に添加することができる。

【 0 0 3 3 】

基質上にコーティングフィルムを形成する方法としては、溶媒を含有する本発明の組成物を基質上にコーティングし、加熱及び乾燥させて溶媒を揮発させる方法を用いるのが好ましい。ここで樹脂組成物はスピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、フローコーティング、スクリーンコーティングなどのよく知られた方法で基質に塗布される。コーティング方法はコーティングされる基質の形態及び要求される厚さなどによって適切に選択することができる。本発明の組成物が半導体装置の配線層間絶縁フィルムに適用される時にはフィルム厚さの内面分布が均質になるスピンコーティング方法が好ましい。溶液の固形分濃度は化学式(1)及び(2)の樹脂組成物の総樹脂量として固形分が溶解できる範囲内で溶液の所望粘度またはコーティングフィルムの厚さを考慮して適切に選択することができる。

10

【 0 0 3 4 】

コーティングフィルムを形成するためには、溶媒の蒸発及びさらに化学式(1)及び(2)の樹脂混合物の部分的に加水分解された共縮合物を架橋するために、硬化工程がコーティング後に必要である。加熱は単一工程または工程式工程を実施することができる。化学式(1)及び(2)の樹脂混合物の部分的に加水分解された共縮合物を十分に硬化させ、未反応のアルコキシシリル基とシラノール基が残らないようにするために300乃至500、さらに好ましくは400乃至500の最終硬化温度が必要である。未反応のアルコキシシリル基またはシラノール基はそれ自体によってコーティングフィルムの誘電定数を増加させる要因となり、また、それらは水吸収域になることができるので水により誘電定数を増加させる原因となる。したがって、コーティングフィルム内でそれらを残さないようにするのが好ましい。

20

【 0 0 3 5 】

前記方法で製造されるコーティングは、金属またはセラミックのような任意の基質上に用いられるが、電気素子の製造に用いられる基質、例えば、メモリIC、ロジックICまたはMMIC(monolithic microwave IC)のようなIC装置、ハイブリッドIC、発光ダイオードまたは充電装置のような光学装置、液晶ディスプレイ装置のようなディスプレイ装置などの製造に用いられる電気基質上に特に用いられる。

30

【 0 0 3 6 】

本発明によって形成されるコーティングフィルムは、緩衝コーティングフィルム、不動態化フィルム、電気素子用層間絶縁膜として適用され、例えば、低誘電定数と高い誘電強度のような優れた電気的特性によって装置のシグナル伝達遅延を減少させる高い機能を獲得することができ、また、優れた機械的特性で高い信頼性を得ることができる。

【 0 0 3 7 】

本発明で製造される有機シリケート重合体は、多孔性絶縁フィルム製造用マトリックス樹脂組成物として利用することができる。例えば、本発明で製造される有機シリケート重合体の混合物と熱的に不安定なポリマーまたは有機低分子の混合物がスピンコーティングされ、熱的に硬化されて熱的に不安定なポリマーまたは有機低分子のガラス化及び分解を開始することができる。

40

【 0 0 3 8 】

【 実施例 】

以下の実施例を通じて本発明を詳細に説明する。ただし、下記実施例は本発明を例示するためのものであり、これらに限られるわけではない。

【 0 0 3 9 】

50

実施例 1

0.67 ml の蒸留水と 2 N 濃度の塩酸 0.80 ml を混合した後、メチルトリメトキシシラン 7.6 ml を添加した。得られた混合物を反応器に入れて温度を 5 に維持し、2 時間反応させた。その後、温度を常温に上げて 2 時間さらに反応させた。反応液をトルエン溶媒で希釈し、中性になるまで水で 3 乃至 4 回洗った。硫酸マグネシウムを得られた有機相に入れて残っている水を完全に除去し、溶媒を真空オープンで完全に除去して固相生成物を得た。

(絶縁フィルムの製造)

得られた粉末 300 mg をメチルイソブチルケトンに溶かして全体溶液が 1.5 g になるようにした。得られた溶液はフィルターを通じて不純物を除去した後、スピンコーティングして薄膜を得て、窒素雰囲気下で乾燥し、硬化させて絶縁フィルムを得た。 10

【0040】

実施例 2

3.5 ml の蒸留水と 5 N 濃度の塩酸 0.60 ml を混合した後、メチルトリメトキシシラン 12.82 ml とジメトキシジメチルシラン 1.37 ml を窒素雰囲気下に徐々に添加した。得られた混合物を反応器に入れて温度を 5 に維持し、2 時間反応させた。その後、温度を常温に上げて 2 時間さらに反応させた。15 ml のテトラヒドロフラン (THF) 溶媒を前記混合物に入れて温度を徐々に上げ、加熱還流させて 4 時間さらに反応させた。反応液をエーテル溶媒で希釈して中性になる時まで水で 3 乃至 4 回洗った。硫酸マグネシウムを得られた有機相に入れて残っている水を完全に除去し、溶媒を真空オープンで完全に除去して固相生成物を得た。 20

(絶縁フィルムの製造)

得られた粉末を用いて実施例 1 と同じ方法で乾燥及び硬化して絶縁フィルムを製造した。

【0041】

実施例 3

1.2 ml の蒸留水と 2 N 濃度の塩酸 0.7 ml を混合した後、メチルトリメトキシシラン 6 ml とビストリメトキシシリルエタン 1.06 ml を窒素雰囲気下に徐々に添加した。得られた混合物を反応器に入れて温度を 5 に維持して 2 時間反応させた。その後、温度を常温に上げて 2 時間さらに反応させた。15 ml のテトラヒドロフラン (THF) 溶媒を前記混合物に入れて温度を徐々に上げ、加熱還流させて 4 時間さらに反応させた。反応液をエーテル溶媒で希釈して中性になるまで水で 3 乃至 4 回洗った。硫酸マグネシウムを得られた有機相に入れて残っている水を完全に除去し、溶媒を真空オープンで完全に除去して固相生成物を得た。 30

(絶縁フィルムの製造)

得られた粉末を用いて実施例 1 と同じ方法で乾燥及び硬化して絶縁フィルムを製造した。

【0042】

実施例 4

4.05 ml の蒸留水と 2 N 濃度の塩酸 0.80 ml を混合した後、メチルトリメトキシシラン 7.6 ml を窒素雰囲気下に徐々に添加した。得られた混合物を反応器に入れて温度を 5 に維持して 2 時間反応させた。10 ml のテトラヒドロフラン (THF) 溶媒を前記混合物に入れて温度を徐々に上げ、加熱還流させて 4 時間さらに反応させた。反応液をトルエン溶媒で希釈して中性になるまで水で 3 乃至 4 回洗った。硫酸マグネシウムを得られた有機相に入れて残っている水を完全に除去し、溶媒を真空オープンで完全に除去して固相生成物を得た。 40

(絶縁フィルムの製造)

得られた粉末を用いて実施例 1 と同じ方法で乾燥及び硬化して絶縁フィルムを製造した。

【0043】

比較例 1

メチルトリメトキシシラン 7.6 ml、0.67 ml の蒸留水及び 10 ml のテトラヒドロフラン (THF) 溶媒を混合した後、2 N 濃度の塩酸 0.80 ml を窒素雰囲気下に徐 50

々に添加した。これらを常温で30分間反応させた後、温度を徐々に上げて加熱還流させ一晩中さらに反応させた。反応後、溶液の温度を再び常温に下げた後、溶液をトルエン溶媒で希釈して中性になるまで水で3乃至4回洗った。硫酸マグネシウムを得られた有機相に入れて残っている水を完全に除去し、溶媒を真空オープンで完全に除去して固相生成物を得た。

(絶縁フィルムの製造)

得られた粉末を用いて実施例1と同じ方法で乾燥及び硬化して絶縁フィルムを製造した。

【0044】

比較例2

メチルトリメトキシシラン12.8ml、ジメトキシジメチルシラン1.37ml、3.5mlの蒸留水及び20mlのテトラヒドロフラン(THF)溶媒を混合した後、5N濃度の塩酸0.6mlを窒素雰囲気下に徐々に添加した。これらを常温で30分間反応させた後、温度を徐々に上げて加熱還流させて一晩中さらに反応させた。反応後、溶液の温度を再び常温に下げた後、溶液をトルエン溶媒で希釈して中性になるまで水で3乃至4回洗った。硫酸マグネシウムを得られた有機相に入れて残っている水を完全に除去し、溶媒を真空オープンで完全に除去して固相生成物を得た。

10

(絶縁フィルムの製造)

得られた粉末を用いて実施例1と同じ方法で乾燥及び硬化して絶縁フィルムを製造した。

【0045】

比較例3

メチルトリメトキシシラン6ml、ビストリメトキシシリルエタン1.06ml及び15mlのテトラヒドロフラン(THF)溶媒を混合した後、2N濃度の塩酸0.7mlを蒸留水1.2mlと共に窒素雰囲気下に徐々に添加した。これらを常温で30分間反応させた後、温度を徐々に上げて加熱還流させて一晩中さらに反応させた。反応後、溶液の温度を再び常温に下げた後、溶液をエーテル溶媒で希釈して中性になるまで水で3乃至4回洗った。硫酸マグネシウムを得られた有機相に入れて残っている水を完全に除去し、溶媒を真空オープンで完全に除去して固相の生成物を得た。

20

(絶縁フィルムの製造)

得られた粉末を用いて実施例1と同じ方法で乾燥及び硬化して絶縁フィルムを製造した。

【0046】

比較例4

メチルトリメトキシシラン7.6ml、4.05mlの蒸留水及び10mlのテトラヒドロフラン(THF)溶媒を混合した後、2N濃度の塩酸0.80mlを窒素下に徐々に添加した。これらを常温で30分間反応させた後、温度を徐々に上げて加熱還流させて一晩中さらに反応させた。反応後、溶液の温度を再び常温に下げた後、溶液をトルエン溶媒で希釈して中性になるまで水で3乃至4回洗った。硫酸マグネシウムを得られた有機相に入れて残っている水を完全に除去し、溶媒を真空オープンで完全に除去して固相の生成物を得た。

30

(絶縁フィルムの製造)

得られた粉末を用いて実施例1と同じ方法で乾燥及び硬化して絶縁フィルムを製造した。

40

【0047】

<薄膜形成及び物性評価>

実施例1~4及び比較例1~4で製造された有機シリケート重合体で薄膜を形成し、その物性を評価して表1に示した。

【0048】

分子量(重量平均分子量: Mw)はポリスチレンを標準とするゲル透過クロマトグラフィ(GPC)を使用して相対分子量値を得た。薄膜の機械的物性は2×2インチSiウエハー上にポリマーをスピンコーティングし、窒素条件下で420の温度で1時間硬化した後に測定した。硬度と係数はヒシトロン社(Hysitron Inc.)のトリボインデントー(Tribolindenter)を使用して測定した。耐クラック性は1μm厚

50

さの薄膜を前記のような条件で製造してクラックの発生有無を観察して測定した。

【 0 0 4 9 】

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
Mw	18300	6500	9000	9100	8500	4200	26000	11000
係数	4.89	3.41	5.52	3.95	1.95	2.03	3.99	2.31
強度	0.76	0.48	0.87	0.64	0.25	0.17	0.62	0.32
耐クラック性(1 μ m)	クラックなし	クラックなし	クラックなし	クラックなし	クラックあり	クラックあり	クラックなし	クラックあり

10

20

30

40

前記表1は本発明によって製造される有機シリケート重合体を使用して製造される絶縁フィルム of 機械的強度が増加することを示している。

50

【 0 0 5 0 】

図 1 と図 2 は、 $1000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 範囲におけるシロキサン ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) “ストレッチ” の吸収に対応する 2 つのピークを示す。図 1 は実施例 2 で製造されるフィルムの FTIR を示すもので、約 1030 cm^{-1} でさらに強い吸収を有し、比較例 2 で製造されるフィルムより実施例 2 で製造されるフィルムがより高いレベルの長鎖ネットワーク $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 構造を有することが確認できた。同様な結果が他の実施例でも観察された。

【 0 0 5 1 】

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明によって製造された有機シリケート重合体を用いた絶縁膜は優れた機械的強度及び耐クラック性を有する。 10

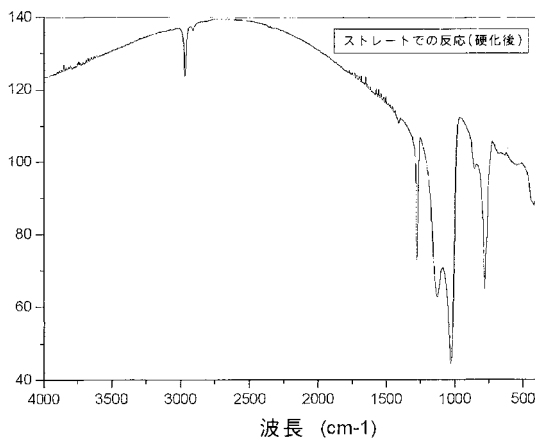
【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 実施例 2 で製造されたフィルムのフーリエ変換赤外線 (FTIR) スペクトルである。

【 図 2 】 比較例 2 で製造されたフィルムのフーリエ変換赤外線 (FTIR) スペクトルである。

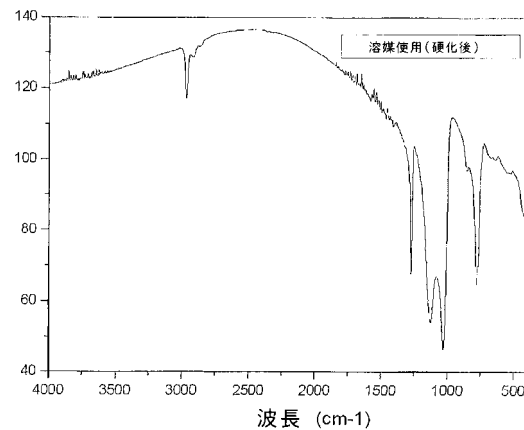
【 図 1 】

FIG.1



【 図 2 】

FIG.2



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
21 March 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/22710 A1(51) International Patent Classification: C08G 77/02,
77/06, C08L 83/00, C08J 5/18

(21) International Application Number: PCT/KR01/01563

(22) International Filing Date:
18 September 2001 (18.09.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
2000/54591 18 September 2000 (18.09.2000) KR(71) Applicant (for all designated States except US): LG
CHEMICAL CO., LTD. [KR/KR]; LG Twin Tower,
Yoido-dong 20, Youngdeungpo-ku, 150-721 Seoul (KR).[KR/KR]; Doongji Apt. 104-1306, Doosan 2-dong,
Seo-ku, 302-122 Daejeon-city (KR). SHIN, Dong-Seok
[KR/KR]; Siyoung Apt. 48-207, Sincheon-dong 17-2,
Songpa-ku, 138-240 Seoul (KR). KANG, Jung-Won
[KR/KR]; Keukdong Apt. 2-306, Hagye-dong, Nowon-ku,
139-230 Seoul (KR). NAM, Hye-Yeong [KR/KR];
Boseong Apt. 103-407, Bokdae-dong, Heungduk-ku,
361-270 Cheongju-city, Chungcheongbuk-do (KR).(74) Agent: YOU ME PATENT & LAW FIRM; Teheran
Bldg., 825-33, Yoksam-dong, Kangnam-ku, 135-080
Seoul (KR).

(81) Designated States (national): CN, JP, US.

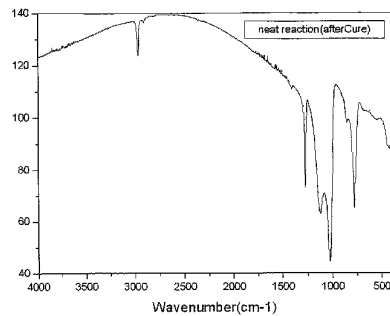
(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Published:

— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

[Continued on next page]

(54) Title: A PROCESS FOR PREPARING ORGANIC SILICATE POLYMER



(57) Abstract: The present invention relates to a low dielectric material essential for a next generation electric device such as a semiconductor device, with a high density and high performance. In detail, the present invention provides: a process for preparing an organic silicate polymer comprising a polymerization step in the absence of homogenizing organic solvents, of mixing and reacting organic silane compounds with water in the presence of a catalyst to hydrolyze and condense the silane compounds, that is thermally stable and has good mechanical and crack resistance properties; and a coating composition for forming a low dielectric insulating film; and a process for preparing a low dielectric insulating film using the organic silicate polymer prepared according to the process, and an electric device comprising the low dielectric insulating film prepared according to the process.

WO 02/22710 A1

WO 02/22710 A1

— entirely in electronic form (except for this front page) and available upon request from the International Bureau

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

1
A PROCESS FOR PREPARING ORGANIC SILICATE POLYMER

BACKGROUND OF THE INVENTION

(a) Field of the Invention

The present invention relates to a low dielectric material essential for a next generation electric device such as a semiconductor device, with a high density and high performance. More specifically, the present invention relates to: a process for preparing an organic silicate polymer that is thermally stable and has good mechanical and crack resistance properties, and a coating composition for forming a low dielectric insulating film; and a process for preparing a low dielectric insulating film using the organic silicate polymer prepared according to the process, and an electric device comprising the low dielectric insulating film prepared according to the process.

(b) Description of the Related Art

The semiconductor industry is moving toward increasing device complexity, requiring shrinking geometric dimensions and higher component integration with greater dimensional densities in integrated circuit devices, e.g. memory and logic chips. This has led to an increase in the number of wiring levels and a reduction in wiring pitch to increase the wiring density. Current leading-edge logic processors have 7-8 levels of high density interconnect, and interconnect line widths are scheduled to decrease to 0.1 μm around the year 2005.

As device dimensions shrink to less than 0.25 μm , propagation delay, crosstalk noise, and power dissipation due to resistance-capacitance (RC) coupling become significant. The smaller line dimension increases the resistivity of metal wires, and the narrow intermetal spacing increases the capacitance between the metal wires. Thus, although the switching speed of devices will increase as the feature size decreases, the interconnect delay becomes the major fraction of the total delay and limits the overall chip performance. Accordingly, in order to prepare a chip having high speed, a conductor having a low resistance and a dielectric material having a low

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

dielectric constant should be used.² In addition, the use of low dielectric material can remarkably decrease the power dissipation and crosstalk noise.

Recently, several semiconductor device manufacturers have put test products on the market that show improvements in their performance of 20%
5 or more, using copper wiring with high electric conductivity instead of using the conventional aluminum wiring. A shift to use of new materials that exhibit low dielectric constant performance, for use in interconnects, has recently been undertaken. If the dielectric films between interconnect layers in integrated circuits can make use of these materials, the effect on operating
10 speed will be the same as that which resulted with the switch from aluminum to copper technology. For instance, if the dielectric constant of the dielectric material is changed from 4.0 to about 2.5, IC operating speed will be improved by about 20%.

The interlayer dielectric material used in semiconductor integrated
15 circuit devices is predominantly SiO_2 , which is generally formed using chemical vapor deposition (CVD) to withstand various processing operations associated with the conditions under which a dielectric is formed. The dielectric constant of silicon thermal oxidation films, which have the lowest dielectric constant, is on the order of 4.0. Attempts have been made to
20 reduce the dielectric constant by introducing fluorine atoms into an inorganic film deposited by CVD. However, the introduction of fluorine atoms in large amounts decreases the chemical and thermal stability, so the dielectric constant achieved in actual practice is on the order of 3.5. Fluorinated oxides can provide an immediate near-term solution and a shift to new types
25 of insulating materials with sub-3 dielectric constant may be required.

One class of candidates is organic polymers, some of which have a dielectric constant of less than 3.0. Incorporating fluorine into such organic polymers is known to further lower the dielectric constant. Most organic polymers do not, however, possess the physico-chemical properties required
30 for on-chip semiconductor insulation, particularly thermal stability and mechanical properties (sufficient to withstand back-end line-fabrication temperatures within the range of 400 ~ 450 °C). Few organic polymers are

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

3
stable at temperature greater than 450 °C. They also have a low glass transition temperature and thus elasticity thereof remarkably decreases at high temperatures, and they have a very high linear expansion coefficient. Since the temperature rises to 450 °C during semiconductor IC integration
5 and packaging processes, the resulting low thermal stability and elasticity and high linear expansion coefficient can deteriorate the reliability of the devices.

Recently, in order to solve thermal stability problems of organic polymers, the development of organic silicate polymers using a sol-gel process has emerged. In particular, organic SOG (Spin On Glass), having a
10 dielectric constant in the range of about 2.7 ~ 3.3, has been proposed for use as interlayer dielectrics in which the side chain of an organic component (an alkyl group such as methyl) is bonded to the backbond chain of a siloxane bond.

There have so far been known various methods for producing organic
15 silicate polymers such as polyalkylsilsesquioxane for use as a protective film, an interlayer insulating film, etc. for electronic parts or semiconductor elements. General methods for the synthesis of organic silicate polymers are to hydrolyze and condense a silane precursor in a single organic solvent or mixture of organic solvents. The structure of organic silicate polymers has
20 been reported as a random structure, ladder structure, cage structure, and partial cage structure. In particular, the polysilsesquioxane which contains 1.5 oxygen atoms per silicon atom has a high level of cage or ladder structure and poor mechanical properties. For instance polymethylsilsesquioxane typically has poor mechanical properties. It experiences crack formation
25 during processing unless the film is very thin (often < 1 μm).

SUMMARY OF THE INVENTION

Accordingly, the present invention is made to solve these problems of the prior art, and it is an object of the present invention to provide a process for preparing an organic silicate polymer that can form an insulating thin film
30 having excellent crack resistance and mechanical strength.

It is another object of the present invention to provide a coating

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

composition for forming a low dielectric⁴ insulating film and a process for preparing a low dielectric insulating film using an organic silicate polymer having thermal stability, crack resistance and mechanical strength, prepared according to said process, and an electric device comprising the low dielectric
5 insulating film for a metal wiring interlayer, prepared according to said process.

In order to achieve these objects, the present invention provides a process for preparing an organic silicate polymer comprising:

a) a polymerization step, in absence of homogenizing organic solvents, of mixing and reacting organic silane compounds with water in the
10 presence of a catalyst to hydrolyze and condense the silane compounds. The organic silicate polymer in accordance of the present invention has a high level of unexpected network structure.

The process further can comprise:

b) an aging step of adding organic solvents to the polymerization
15 product obtained in the step a) and heating the product to age it.

The present invention also provides a coating composition for forming a low dielectric insulating film comprising:

a) organic silicate polymers prepared by the above processes; and
b) organic solvents

20 The coating composition further can comprise:

c) an additive of one or more selected from a group consisting of an agent for improving adhesion to a substrate, a stabilizer for long-term storage, and surfactants.

The present invention further provides a process for preparing a low
25 dielectric insulating film comprising steps of:

a) dissolving organic silicate polymers prepared by the above processes in an organic solvent and coating the resultant solution on a substrate to prepare a thin film; and

b) drying the thin film, and curing the same at 300 to 500 °C.

30 The present invention further provides an electric device comprising the low dielectric insulating film prepared according to the above process.

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

Figure 1 is a Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrum of the film produced by Example 2.

Figure 2 is a Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrum of the film produced by Comparative Example 2.

5 **DETAILED DESCRIPTION AND THE PREFERRED EMBODIMENTS**

The present invention will now be explained in more detail.

A process for preparing an organic silicate polymer of the present invention comprises the step of direct hydrolysis and condensation reaction by mixing an organic silane compound and water in the absence of an organic solvent.

10 The present invention provides a process for preparing an organic silicate polymer, and a low dielectric resin composition useful as (e.g.) a resin composition capable of forming a uniform dielectric film. The mechanical strength of as-cured films formed in accordance with present invention is enhanced as compared to as-cured films formed from previously known organic silicate polymers that have high levels of a cage and/or ladder structure.

15 The process of the present invention for preparing the organic silicate polymer may comprise a direct hydrolysis and condensation reaction step (neat reaction), the step of mixing and reacting the organic silane compound with water to hydrolyze and condense the organic silane compound taking place in the absence of homogenizing organic solvents, and thereby growing the organic silicate polymer to a specific molecular weight. A homogenizing solvent may be added to the organic silicate polymer prepared by the neat reaction to stop the reaction, or to grow the polymer further to a desired molecular weight.

20 Additionally, the process of the present invention may comprise any methods comprising direct hydrolysis and condensation reactions in the absence of an organic solvent, i.e. a composition for an organic silicate polymer may be prepared by the following methods (i) to (iv).

25 The process of the present invention can additionally comprise:

(i) adding an organic silicate polymer and catalyst in a determined

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

amount to an organic silane compound continuously or intermittently to hydrolyze and condense the mixture, adding the resulting mixture to in an organic solvent after a determined time after the reaction, and lowering the reaction temperature to stop the reaction and obtain an organic silicate polymer;

(ii) adding water and catalyst in a determined amount to an organic silane compound continuously or intermittently to hydrolyze and condense the mixture for a determined time, adding the resulting mixture to an organic solvent, further reacting the mixture, and lowering the reaction temperature to stop the reaction and obtain an organic silicate polymer;

(iii) adding water and catalyst in a determined amount to a silane compound continuously or intermittently to hydrolyze and condense the mixture for a determined time, further adding at least one selected from water, a silane compound, and a catalyst in a determined amount to the resulting mixture and reacting it for a determined time, and lowering the reaction temperature to obtain the organic silicate polymer; and

(iv) mixing and reacting an organic silane compound with water and catalyst in a determined amount in the presence of an organic solvent to thereby hydrolyze and condense the mixture and obtain an organic silicate polymer, and mixing the organic silicate polymer with the organic silicate polymer prepared from the methods of (i) to (iii) in a determined amount.

The organic silane compound used in said process for preparing the organic silicate polymer includes, although it is not limited to, an organic silane monomer comprising silicon, carbon, oxygen and hydrogen, and organic silane oligomers that can be prepared therefrom. In addition, the silane monomer or oligomer can be used alone or in combination at a specific ratio thereof to prepare the organic silicate polymer. Preferably, a compound selected from a group consisting of a compound represented by the following Chemical Formula 1 and a compound represented by the following Chemical Formula 2 can be used alone or in combination at a specific ratio thereof to prepare the organic silicate polymer.

[Chemical Formula 1]

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

$R^1_m R^2_n SiX_{4-m-n}$ (where each of R^1 and R^2 which may be the same or different and each is a non-hydrolysable group, X is a hydrolysable group, and m and n are integers of from 0 to 3 satisfying $0 \leq m+n \leq 3$).

[Formula 2]

5 $R^3_p Y_{3-p} Si-M-SiR^4_q Z_{3-q}$ (where each of R^3 and R^4 which may be the same or different and each is a non-hydrolysable group, Y and Z which may be the same or different and each is an hydrolysable group, and p and q are integers of from 0 to 2).

In the Chemical Formula 1, each of R^1 and R^2 is independently:
 10 hydrogen; alkyl such as methyl, ethyl, propyl, butyl, or others; fluorine-containing alkyl group such as trifluoromethyl, trifluoropropyl or others; alkenyl such as vinyl, allyl, or others; or aryl such as phenyl. The alkyl groups may be linear or branched. X is independently: hydrolysable group; halogen such as chlorine; alkoxy such as methoxy; ethoxy or propoxy; acyloxy such as
 15 acetoxo; or others. Although there is no particular limitation with respect to the functional group R^1 , R^2 and X, it is more preferred that R^1 and R^2 are independently hydrogen, alkyl or phenyl, and X is an alkoxy group. Some examples of Chemical Formula 1 include tetraalkoxysilane, monoalkyltrialkoxysilane, dialkyldialkoxysilane, trialkylmonoalkoxysilane,
 20 trialkoxysilane, dialkoxysilane, monoalkyldialkoxysilane, a mixture thereof, etc.

In the Chemical Formula 2, each of R^3 and R^4 is independently:
 hydrogen; alkyl such as methyl, ethyl, propyl, butyl, or others; fluorine-containing alkyl group such as trifluoromethyl, trifluoropropyl or others; alkenyl
 25 such as vinyl or allyl; or aryl such as phenyl. Y and Z are independently: hydrolysable group; halogen such as chlorine; alkoxy such as methoxy, ethoxy or propoxy; acyloxy such as acetoxo; or others. Although there is no particular limitation with respect to the functional group R^3 , R^4 , Y and Z, it is more preferred that R^3 and R^4 are independently hydrogen, alkyl or phenyl, and Y and Z are an alkoxy group. Organic bridged unit M may be alkylene or
 30 phenylene, preferably methylene, ethylene, propylene or phenylene, or a mixture thereof.

Solvents that may be used for a hydrolysis and condensation or for

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

8
film coating include any agent or mixture of agents that will dissolve the composition to form a homogeneous liquid mixture of the Chemical Formula 1 and 2. The solvent used in the present invention includes aliphatic hydrocarbon solvents such as: n-pentane, isopentane, n-hexane, isohexane, 5 cyclohexane and the like; aromatic hydrocarbon solvents such as benzene, toluene, xylene, alkyl benzene, naphthalene and the like; alcohol solvents such as methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, t-butanol, cyclohexanol, methylcyclohexanol and the like; ether solvents such as tetrahydrofuran, 2-dimethyl dioxane, ethylene glycol monomethyl ether, 10 ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol dimethyl ether, ethylene glycol diethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether and the like; ester solvents such as ethyl formate, methyl acetate, ethyl lactate, diethyl carbonate, ethylene carbonate, ethylene glycol monomethyl ether acetate, propylene 15 glycol monoethyl ether acetate, ethylene glycol diacetate and the like; and amide solvents such as N-methyl pyrrolidone, formamide, N-methyl formamide, N,N-dimethyl formamide, N-ethyl formamide, N,N-diethyl formamide, N-methyl acetamide, N-ethyl acetamide and the like.

Solvents that have been used in hydrolysis and condensation are 20 completely removed after the reactions to obtain organic silicate polymer as an oil or a powder, which can be dissolved in a film-forming solvent and used, or the organic solvent that has been used in hydrolysis and condensation can be directly used for film-forming.

As the catalyst, an acid or a base may be used for the hydrolysis and 25 condensation of silane compounds. However it is more preferable to use an acid for the direct hydrolysis and condensation reaction (neat reaction) to control reaction rate, while both acid and base catalysts may be used for the hydrolysis and condensation of silane in the presence of solvent. Examples of the catalysts used in the present invention include: inorganic acids such as 30 hydrochloric acid, hydrofluoric acid, nitric acid, sulfuric acid, phosphoric acid and the like; organic acids such as formic acid, acetic acid, propionic acid, butanoic acid, pentanoic acid, oxalic acid, maleic acid, malonic acid, butyric

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

9
acid, sulfonic acid, phthalic acid, furamic acid, citric acid, tartaric acid and the like; inorganic bases such as ammonia, sodium hydroxide, potassium hydroxide, calcium hydroxide and the like; and organic bases such as pyridine, piperazine, piperidine, choline, dimethylamine, diethylamine, triethylamine, 5 monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, monomethyldiethanolamine, dimethylmonoethanolamine and the like. Other catalysts such as metal chelate compounds and salt catalysts may also be used in this invention. The amount of catalyst used in general is 0.001 to 1 mole, preferably 0.5 moles or less, per mole of the sum of the silane 10 compounds of the Chemical Formulae 1 and 2.

There are no particular limitations on the reaction temperature when the product is made to have a desired molecular weight. The temperature may preferably be not higher than the boiling point of the organic solvent used, and may preferably be 0 °C to 100 °C in order to control the molecular 15 weight of the resultant hydrolyzed product. There are no particular limitations on the reaction time at the time of hydrolysis and condensation, and the reaction may be completed at the time the product reaches a stated molecular weight. It is usually preferred to set the molecular weight of the final product within a range of from 500 to 1,000,000 as a weight-average 20 molecular weight. If the molecular weight of a hydrolyzed condensate of the Chemical Formula 1 or a mixture of Chemical Formula 1 and 2 is less than 500, it may be difficult to form a uniform coating film, and if the molecular weight of a hydrolyzed condensate is greater than 1,000,000, the condensate polymer may become insoluble.

25 Furthermore, the aging -step, which is conducted by adding organic solvents to the organic silicate polymer and heating to age it, is preferably conducted at a temperature of 15 to 100 °C.

The present invention's coating composition for forming an insulating film is prepared by dissolving the organic silicate polymers made by the above 30 processes with organic solvents. If desired, various additives, such as an agent for improving the adhesion to a substrate, a stabilizer for long-term storage, and a surfactant for uniform film coating, may be added to the

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

10

composition of the present invention before forming a coating film in such an amount as will not impair the effects of the present invention.

As a method for forming a coating film on a substrate, it is preferred to employ a method wherein the composition of the present invention containing
5 a solvent is coated on the substrate, followed by heating and drying to evaporate the solvent. Here the resin composition is applied to a substrate by methods known in the art such as spin coating, dip coating, spray coating, flow coating, screen printing or others. The coating method may suitably be selected depending on the shape of the substrate to be coated, the required
10 film thickness, etc. When the composition of the present invention is to be applied to an interlayer dielectric film for a semiconductor device, a spin coating method is preferred, since the in-plane distribution of the film thickness will thereby be uniform. The solid content concentration in the solution, as the sum of the resin composition of Chemical Formula 1 and
15 Chemical Formula 2 may suitably be selected from the viewpoint of the desired viscosity of the solution or the thickness of the coating film, within the range whereby the solid content dissolves.

To form a coating film, a curing step is required after coating to evaporate the solvent and to further crosslink the partially hydrolyzed co-
20 condensate of mixture of the resin Formulae 1 and 2. The heating may be conducted as a single-step process or a step-wise process. For a sufficient cure the partially hydrolyzed co-condensate of the mixture of resin Chemical Formulae 1 and 2 and to ensure that unreacted alkoxyisilyl groups or silanol groups will not remain, a final curing at a temperature of preferably from 300
25 to 500 °C, more preferably from 400 to 500 °C, is required. Unreacted alkoxyisilyl groups or silanol groups will be a factor for increasing the dielectric constant of the coating film by themselves, and they may further be a water absorbing site, which causes an increase of the dielectric constant by water. Accordingly, it is desirable not to let them remain in the coating film.

30 The coating produced by the method herein are used on any substrate such as a metal or a ceramic but it is particularly useful on an electronic substrate intended for use in manufacture of an electronic device,

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

11
examples of which include: an integrated circuit (IC) device such as a memory IC, logic IC or MMIC (monolithic microwave IC); a hybrid IC; an optical device such as a light emitting diode or a charge-coupled device; a display device such as a liquid crystal display device and the like.

5 The coating film formed by the present invention is applied as a buffer coating film, a passivation film, or an interlayer dielectric film for an electronic device, whereby it is possible to attain high performance in (e.g.) reducing the time of signal propagation delay of a device by virtue of excellent electrical properties such as a low dielectric constant and a high dielectric strength, and
10 it is also possible to attain high reliability by virtue of excellent mechanical properties.

The organic silicate polymer prepared by the present invention may be useful as a matrix resin composition for preparing porous dielectric films. For instance a mixture of the organic silicate polymer prepared by the present
15 invention and thermally labile polymers or organic small molecules may be spin-coated and thermally cured to initiate vitrification and decomposition of labile polymers or small molecules.

Now, the following examples are provided to illustrate the present invention. The detailed preparations fall within the scope of, and serve to
20 exemplify, the more generally described methods set forth above. These examples are presented for illustrative purposes only, and should not used to limit the scope of this invention found in the claims.

Example 1

0.67 ml of distilled water and 0.80 ml of 2 N hydrochloric acid were
25 mixed, and then 7.6 ml of methyltrimethoxy silane were added to the mixture. The resultant was put into a reactor, maintained at a temperature of 5 °C, and reacted for 2 hours. The temperature was then elevated to room temperature and it was further reacted for 2 hours. The reactant solution was then diluted with toluene solvent and washed with water three or four
30 times until it became neutral. Magnesium sulfate was introduced into the obtained organic layer to completely remove remaining water therein, and the solvent was completely removed from the obtained organic layer in a vacuum

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

oven to obtain a solid phase product.¹²

(Preparation of insulating film)

300 mg of the obtained powder was dissolved in methylisobutyl ketone such that the total solution amounted to 1.5 g. The obtained solution
5 was filtered to remove impurities therefrom, and then it was spin coated to obtain thin film, and it was dried and cured under a nitrogen atmosphere to prepare an insulating film.

Example 2

3.5 ml of distilled water and 0.60 ml of 5 N hydrochloric acid were
10 mixed, and then 12.82 ml of methyltrimethoxy silane and 1.37 ml of dimethoxydimethyl silane were slowly added to the mixture under a nitrogen atmosphere. The resultant was put into a reactor, maintained at approximately 5 °C, and reacted for 2 hours, and then the temperature was elevated to room temperature and the reaction was further continued for 2
15 hours. 15 ml of tetrahydrofuran (THF) solvent was added to the mixture, and then the temperature was slowly elevated and reaction was further continued for 4 hours while heat-refluxing. The reactant was diluted with ether solvent and washed with water three or four times until it became neutral. Magnesium sulfate was introduced into the obtained organic layer to
20 completely remove remaining water therein, and the solvent was completely removed from the obtained organic layer in a vacuum to obtain a solid phase product.

(Preparation of insulating film)

The obtained powder was dried and cured by the same method as in
25 Example 1 to prepare an insulating film.

Example 3

1.2 ml of distilled water and 0.7 ml of 2 N hydrochloric acid were
mixed, and then 6 ml of methyltrimethoxy silane and 1.06 ml of bistrimethoxysilylethane were slowly added to the mixture under a nitrogen
30 atmosphere. The resultant was put into a reactor, maintained at approximately 5 °C, and reacted for 2 hours, and then the temperature was elevated to room temperature and the reaction was further continued for 2

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

hours. 15 ml of tetrahydrofuran (THF) solvent was added to the mixture, and then the temperature was slowly elevated and reaction was further continued for 4 hours while heat-refluxing. The reactant was diluted with ether solvent and washed with water three or four times until it became neutral. 5 Magnesium sulfate was introduced into the obtained organic layer to completely remove remaining water therein, and the solvent was completely removed from the obtained organic layer in a vacuum to obtain a solid phase product.

(Preparation of insulating film)

10 The obtained powder was dried and cured by the same method as in Example 1 to prepare an insulating film.

Example 4

4.05 ml of distilled water and 0.80 ml of 2 N hydrochloric acid were mixed, and then 7.6 ml of methyltrimethoxy silane were slowly added to the mixture under a nitrogen atmosphere. The resultant was put into a reactor, 15 maintained at 5 °C, and reacted for 2 hours. 10 ml of tetrahydrofuran (THF) was added to the mixture, and then the temperature was slowly elevated and reaction was further continued for 4 hours while heat-refluxing. The reactant was then diluted with toluene solvent and washed with water three or four 20 times until it became neutral. Magnesium sulfate was introduced into the obtained organic layer to remove remaining water therein, and the solvent was completely removed from the obtained organic layer in a vacuum oven to obtain a solid phase product.

(Preparation of insulating film)

25 The obtained powder was dried and cured by the same method as in Example 1 to prepare an insulating film.

Comparative Example 1

7.6 ml of methyltrimethoxy silane and 0.67 ml of distilled water and 10 ml of tetrahydrofuran (THF) solvent were mixed, and then 0.80 ml of 2 N 30 hydrochloric acid was slowly added to the mixture under a nitrogen atmosphere. They were reacted at room temperature for 30 minutes, and then the temperature was slowly elevated and reaction was further continued

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

14
overnight while heat-refluxing. After reaction, the temperature of the solution was again lowered to room temperature, and then the solution was diluted with toluene solvent and washed with water three or four times until it became neutral. Magnesium sulfate was introduced into the obtained organic layer to
5 completely remove remaining water therein, and the solvent was completely removed from the obtained organic layer in a vacuum oven to obtain a solid phase product.

(Preparation of insulating film)

The obtained powder was dried and cured by the same method as in
10 Example 1 to prepare an insulating film.

Comparative Example 2

12.8 ml of methyltrimethoxy silane, 1.37 ml of dimethoxydimethyl
silane, 3.5 ml of distilled water and 20 ml of tetrahydrofuran (THF) solvent
were mixed, and then 0.6 ml of 5 N hydrochloric acid was slowly added to the
15 mixture under a nitrogen atmosphere. They were reacted at room
temperature for 30 minutes, and then the temperature was slowly elevated
and reaction was continued overnight while heat-refluxing. After reaction,
the temperature of the solution was lowered again to room temperature, and
then the solution was diluted with toluene solvent and washed with water
20 three or four times until it became neutral. Magnesium sulfate was
introduced into the obtained organic layer to completely remove remaining
water therein, and the solvent was completely removed from the obtained
organic layer in a vacuum oven to obtain a solid phase product.

(Preparation of insulating film)

25 The obtained powder was dried and cured by the same method as in
Example 1 to prepare an insulating film.

Comparative Example 3

6 ml of methyltrimethoxy silane, 1.06 ml of the
bistrimethoxysilylethane and 15 ml of tetrahydrofuran (THF) were mixed and
30 then 0.7 ml of 2N hydrochloric acid with 1.2 ml of distilled water was slowly
added to the mixture under a nitrogen atmosphere. They were reacted at
room temperature for 30 minutes, and then the temperature was slowly

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

15
elevated and reaction was further continued overnight while heat-refluxing. After reaction, the temperature of the solution was lowered again to room temperature, and then the solution was diluted with ether solvent and washed with water three or four times until it became neutral. Magnesium sulfate
5 was introduced into the obtained organic layer to completely remove remaining water therein, and the solvent was completely removed from the obtained organic layer in a vacuum oven to obtain a solid phase product.

(Preparation of insulating film)

The obtained powder was dried and cured by the same method as in
10 Example 1 to prepare an insulating film.

Comparative Example 4

7.6 ml of methyltrimethoxy silane, 4.05 ml of distilled water and 10 ml of tetrahydrofuran (THF) were mixed, and then 0.80 ml of 2 N hydrochloric acid was slowly added to the mixture. They were reacted at room
15 temperature for 30 minutes, and then the temperature was slowly elevated and reaction was continued overnight while heat-refluxing. After reaction, the temperature of the solution was lowered again to room temperature, and then the solution was diluted with toluene solvent and washed with water three or four times until it became neutral. Magnesium sulfate was
20 introduced into the obtained organic layer to completely remove remaining water therein, and the solvent was completely removed from the obtained organic layer in a vacuum oven to obtain a solid phase product.

(Preparation of insulating film)

The obtained powder was dried and cured by the same method as in
25 Example 1 to prepare an insulating film.

(Formation of thin film and evaluation of properties thereof)

Organic silicate polymers prepared in the Examples 1 - 4 and Comparative Examples 1 - 4 were manufactured into thin films and the properties thereof were evaluated and are represented in Table 1.

30 Molecular weights (weight average molecular weight: Mw) were obtained as relative molecular weight values using gel permeation chromatography (GPC) with polystyrene as a standard. The mechanical

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

16
properties of thin films were measured by spin coating the polymers on 2 x 2 inch Si wafers and curing them at 420 °C for 1 hour under N₂ conditions. Hardness and modulus were measured using a TribolIndenter from Hysitron Inc. Crack resistance was measured by observing whether or not cracks
5 were generated when thin films of 1 μm thickness were prepared under the same conditions as the above.

[Table 1]

	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Comparative Example 1	Comparative Example 2	Comparative Example 3	Comparative Example 4
Mw	18300	6500	9000	9100	8500	4200	26000	11000
Modulus	4.89	3.41	5.52	3.95	1.95	2.03	3.99	2.31
Hardness	0.76	0.48	0.87	0.64	0.25	0.17	0.62	0.32
Crack Resistance (1 μm)	No crack	No crack	No crack	No crack	Crack formed	Crack formed	No crack	Crack formed

The above Table 1 shows the insulating film prepared using the
10 organic silicate polymer prepared according to the present invention has enhanced mechanical strength.

Figures 1 and 2 shows two peaks in the range of 1000 cm⁻¹ ~ 1200 cm⁻¹, corresponding to absorbance at a siloxane (Si-O-Si) "stretch". Figure 1 shows a FTIR of a film produced by Example 2 with a much stronger
15 absorbance at about 1030 cm⁻¹, confirming that the film prepared by Example 2 contains a higher level of long chain network Si-O-Si structures than the film produced by Comparative Example 2. Similar results have been observed in other examples.

The insulating film prepared using the organic silicate polymer
20 prepared according to the present invention, therefore, has excellent mechanical strength and crack resistance.

WO 02/22710

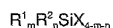
PCT/KR01/01563

17

What is claimed:

1. A process for preparing an organic silicate polymer comprising:
 - a) a polymerization step, in absence of homogenizing organic solvents, of mixing and reacting organic silane compounds with water in the presence of a catalyst to hydrolyze and condense the silane compounds.
2. The process for preparing the organic silicate polymer according to Claim 1, further comprising:
 - b) an aging step of adding organic solvents to the polymerization product obtained in the step a) and heating the product to age it.
3. The process for preparing the organic silicate polymer according to Claim 2, wherein a heating temperature of step b) is 15 to 100 °C.
4. The process for preparing the organic silicate polymer according to Claim 1, wherein the reacting of step a) is conducted at a temperature of 0 to 100 °C.
5. The process for preparing the organic silicate polymer according to Claim 1, wherein the organic silane compound is one or more selected from a group consisting of: organic silane monomers containing silicone, oxygen and hydrogen; organic silane oligomers prepared from the organic silane monomers; and a mixture thereof.
6. The process for preparing the organic silicate polymer according to Claim 1, wherein the organic silane compound is one or more selected from a group consisting of a compound represented by Chemical Formula 1, a compound represented by Chemical Formula 2, organic silane oligomers thereof, and a mixture thereof:

[Chemical Formula 1]



where each of R¹ and R² which may be the same or different is a non-hydrolysable group, hydrogen, alkyl group, fluorine-containing alkyl group, alkenyl, or aryl,

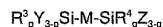
X is a hydrolysable group, halogen, alkoxy, or acyloxy, and
m and n are integers of from 0 to 3 satisfying 0 ≤ m+n ≤ 3, and

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

18

[Chemical Formula 2]



where each of R^3 and R^4 which may be the same or different is a non-hydrolysable group, hydrogen, alkyl group, fluorine-containing alkyl group, alkenyl, or aryl,

Y and Z, which may be the same or different, is a hydrolysable group, halogen, alkoxy, or acyloxy,

M is an organic bridged unit, alkylene, or phenylene, and

p and q are integers of from 0 to 2.

7. The process for preparing the organic silicate polymer according to Claim 1, wherein an amount of the catalyst of step a) is 0.001 to 1 mole per 1 mole of the organic silane compounds.

8. The process for preparing the organic silicate polymer according to Claim 1, wherein the catalyst of step a) is an acid catalyst.

9. The process for preparing the organic silicate polymer according to Claim 1, wherein the organic silicate polymer obtained in the step a) has a network structure.

10. A coating composition for forming a low dielectric insulating film comprising:

a) organic silicate polymers prepared by the process of Claim 1 or Claim 2; and

b) organic solvents

11. The coating composition according to Claim 10, further comprising:

c) an additive of one or more selected from a group consisting of an agent for improving adhesion to a substrate, a stabilizer for long-term storage, and surfactants.

12. The coating composition according to Claim 10, wherein a molecular weight of the organic silicate polymers of a) is 500 to 1,000,000.

13. The coating composition according to Claim 10, wherein the organic silicate polymers of a) have a network structure.

14. The coating composition according to Claim 10, wherein the

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

19
organic solvent is one or more selected from a group consisting of aliphatic hydrocarbon solvent, aromatic hydrocarbon solvent, alcohol solvent, ether solvent, ester solvent, and amide solvent.

15. A process for preparing a low dielectric insulating film
5 comprising steps of:

a) dissolving organic silicate polymers prepared by the process of Claim 1 or Claim 2 in an organic solvent and coating a resultant solution on a substrate to prepare a thin film; and

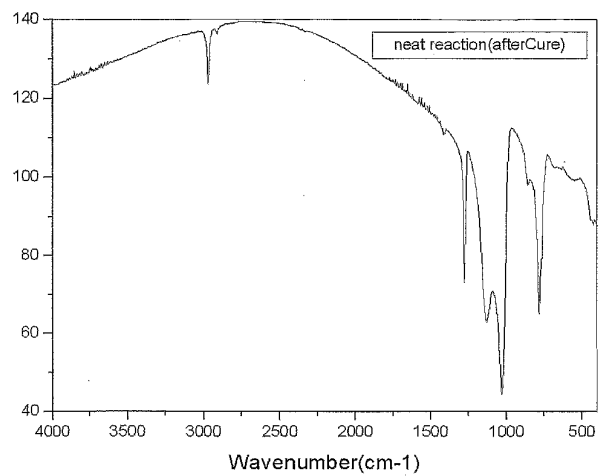
b) drying the thin film, and curing the same at 300 to 500 °C.

10 16. An electric device comprising the low dielectric insulating film prepared according to the process of Claim 15.

WO 02/22710

PCT/KR01/01563

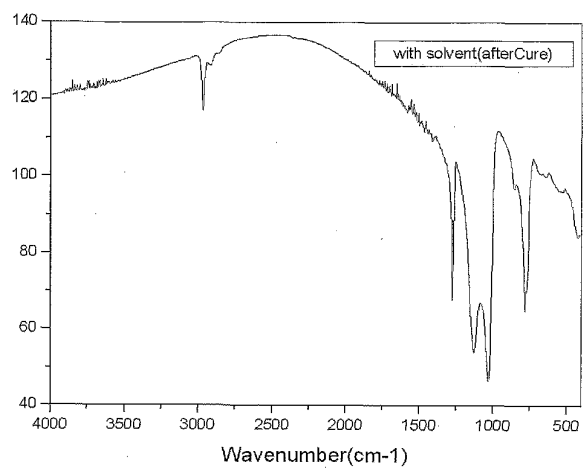
1/2
FIG.1



WO 02/22710

PCT/KR01/01563

2/2
FIG.2



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR 01/01563
CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC ⁷ : C08G 77/02, 77/06, C08L 83/00, C08J 5/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC ⁷ : C08G, C08L, C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
DEPATISNET, EPODOC, PAJ, WPI		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5086145 A (MORIMOTO T. et al.) 4 February 1992 (04.02.92) claims 1, 4-16, column 1, lines 1-11.	1-10, 12-16
X	WO 97/22652 A1 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 26 June 1997 (26.06.97) claims 1, 4-8, 11-14; page 6, lines 17-24.	1-10, 13-15
X	RU 2044014 C1 (CHEM. REAGENTS ULTRAPURE CPDS RES. INST.) 20 September 1995 (20.09.95) (abstract) World Patent Index [online]. London, U.K.: Derwent Publications, Ltd. [retrieved on 2001-12-11]. Retrieved from: EPOQUE WPI Database. DW199622, Accession No. 1996-220392 abstract.	1-10, 12, 13, 15, 16
X	US 4539232 A (BURZYNSKI A. et al.) 3 September 1985 (03.09.85) claims, example 1, column 11, line 62 - column 12, line 14.	1, 4-9
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: „A“ document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance „E“ earlier application or patent but published on or after the international filing date „L“ document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) „O“ document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means „P“ document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed „T“ later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention „X“ document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone „Y“ document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art „&“ document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 December 2001 (11.12.2001)		Date of mailing of the international search report 17 January 2002 (17.01.2002)
Name and mailing address of the ISA/AT Austrian Patent Office Kohlmarkt 8-10; A-1014 Vienna Facsimile No. 1/53424/535		Authorized officer WEIGERSTORFER Telephone No. 1/53424/221
Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational application No.
PCT/KR 01/01563

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
RU	A	2044014	none		
US	A	4539232	03-09-1985		
US	A	5086145	04-02-1992	JP A2 3020331	29-01-1991
				JP B4 5083568	26-11-1993
WO	A1	9722652	26-06-1997	AU A1 14215/97	14-07-1997
				US BA 6168773	02-01-2001

フロントページの続き

(72)発明者 コウ、ミン - ジン

大韓民国 ソウル 135 - 240、カンナン - ク、ガエポ - ドン、ジョッコン アpartment
6 - 1202

(72)発明者 ムーン、ミュン - サン

大韓民国 ダエジェオン - シティー 302 - 122、ソ - ク、ドーンサン 2 - ドン、ドーンジ
アpartment 104 - 1306

(72)発明者 シン、ドン - ソク

大韓民国 ソウル 138 - 240、ソンパ - ク、シンチョン - ドン 17 - 2、シャング アバ
artment 48 - 207

(72)発明者 カン、ジュン - ウォン

大韓民国 ソウル 139 - 230、ノウォン - ク、ハグエ - ドン、キュクドン アpartment
2 - 306

(72)発明者 ナム、ヒェ - ヨン

大韓民国 チュンチョンブ - ド、チョンジュ - シティー 361 - 270、ヒェウンダ - ク、ボク
ダエ - ドン、ボソング アpartment 103 - 407

F ターム(参考) 4J038 DL021 DL031 NA11 NA14 NA21 PB09

4J246 AA19 AB06 BA12X BA14X BA370 BB02X BB020 BB022 BB130 BB131

BB14X BB140 BB141 BB200 BB201 CA019 CA239 CA24X CA339 CA349

CA409 CA469 CA479 FA071 FA131 FA471 FB051 GA01 GB11 GB32

GC02 GC52 GD08 HA63

5F058 AA02 AA10 AC03 AD05 AF04 AG01 AH02

5G305 AA07 AA11 AB10 AB15 AB24 BA09 BA13 CA40